

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-108652

(P2001-108652A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テ-マ-ト(参考)

G 0 1 N 27/416

G 0 1 N 27/46

3 1 6 Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-285569

(22)出願日 平成11年10月6日(1999.10.6)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 黒木 恒二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 酒井 敏輔

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 久保田 俊幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

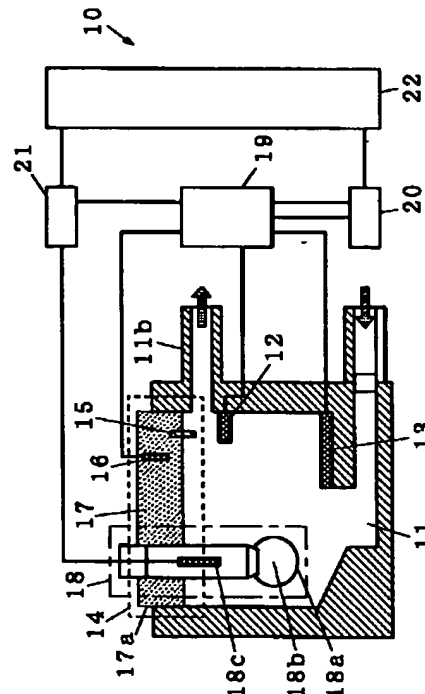
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 残留塩素濃度測定装置

(57)【要約】

【課題】 被検液のpH値と残留塩素濃度との測定を互いに干渉させることなく適正に行って、しかも装置をコンパクトに構成することのできる残留塩素濃度測定装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 受水槽11の被検液に液絡を介して接続される基準電極16及び基準電極16の周囲に配置される内部液とを備えた参照電極14と、受水槽11の被検液に浸漬され参照電極14との間に導通回路を形成する水素イオン感応電極18と、作用極12及び対極13間の印加電圧を制御して作用極12及び参照電極14間の電位差を一定に維持させる印加電圧制御部19と、作用極12及び対極13間に流れる電流値を検出する電流検出部20と、水素イオン感応電極18及び参照電極14間に発生する起電力を検出する電圧検出部21と、水素イオン濃度を用いて残留塩素濃度を補正する補正演算部22とを備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】塩素濃度を測定しようとする被検液の受水槽に配置される作用極と、前記作用極に対向して配置され所定の印加電圧が付加される対極とを有し、前記作用極と前記対極間に流れる電流を測定して前記被検液の残留塩素濃度を測定する残留塩素濃度測定装置であって、前記受水槽の被検液に多孔質材等からなる導通部を介して接続される基準電極及び前記基準電極の周囲に配置される塩化カリウム等の支持塩を含む内部液とを備えた参照電極と、前記受水槽の被検液に浸漬され前記参照電極との間に導通回路を形成する水素イオン感応電極と、前記作用極及び前記参照電極間の電位差を一定に維持させる印加電圧制御部と、前記作用極及び前記対極間に流れる電流値を検出する電流検出部と、前記水素イオン感応電極及び前記参照電極間に発生する起電力を検出する電圧検出部と、前記電圧検出部で検出される起電力から算出される水素イオン濃度を用いて、前記電流検出部で検出される電流値から算出される残留塩素濃度を補正する補正演算部とを備えたことを特徴とする残留塩素濃度測定装置。

【請求項2】前記印加電圧制御部が、定電圧印加回路及び参照電極電位監視用バッファ回路を有していることを特徴とする請求項1に記載の残留塩素濃度測定装置。

【請求項3】前記印加電圧制御部が、前記作用極及び前記対極間の印加電圧を制御して前記作用極及び前記参照電極間の電位差を一定に維持させる装置であることを特徴とする請求項1又は2に記載の残留塩素濃度測定装置。

【請求項4】前記印加電圧制御部が、前記作用極及び前記対極間に流れる電流の検出と、前記水素イオン感応電極及び前記参照電極間に発生する起電力の検出とを切り替えるスイッチ部を有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の残留塩素濃度測定装置。

【請求項5】前記印加電圧制御部が、一定時間毎に前記スイッチ部の電流検出と電圧検出を切り替える計時手段を有していることを特徴とする請求項4に記載の残留塩素濃度測定装置。

【請求項6】前記電圧検出部が、前記印加電圧制御部の参照電極電位監視用バッファ回路からの出力を基準電圧として作動することを特徴とする請求項2に記載の残留塩素濃度測定装置。

【請求項7】前記参照電極の基準電圧を装置駆動電圧の1/2の電位に設定する電圧変換回路を備えていることを特徴とする請求項6に記載の残留塩素濃度測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気化学分析法を用

いた水溶液中の遊離塩素（以下、残留塩素と呼ぶ）濃度を測定する残留塩素濃度測定装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の残留塩素濃度測定装置は、上水等の残留塩素濃度の制御及び監視に広く用いられている。通常、このような上水のpHは大きく変動することはほとんどないため、pH値（水素イオン濃度指数）がほぼ一定となるものと仮定し、そのpH値を基にして残留塩素濃度を算出していた。また、正確な残留塩素濃度の値が必要となる場合は、図5に示すように、被検液の流れる流水路に残留塩素濃度測定装置1の設けられる水槽2とは別に独立した水槽3を設け、この水槽3にpH測定装置4を配置する。そして、pH測定装置4で測定されたpH値を用いて残留塩素濃度測定装置1で測定された残留塩素濃度を補正、算出する方法が取られていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記、従来の装置では以下のような問題点があった。

【0004】（a）被検液が上水でなく、その他のpH値が変動しやすい被検液の場合、pH値を一定に仮定することはできず、従来の方法では正確な残留塩素濃度測定ができないという問題点があった。

【0005】（b）残留塩素濃度を測定しようとする被検液のpH値が測定環境の変化に伴って変動し易い場合、流水路の上流側の水槽2と下流側の水槽3とでは、pH値が異なることがあり、残留塩素濃度の値がこのpH値によって影響されるので、このpH値によって補正される残留塩素濃度の値に誤差を生じ易いという問題点があった。

【0006】（c）pH測定装置4を残留塩素濃度測定装置1とは別に設けているので、共通した部分があるにもかかわらずそれぞれを独立して検出するための回路構成が必要となり、全体として装置が大きくなるという問題があった。

【0007】本発明は上記従来の課題を解決するもので、被検液のpH値と残留塩素濃度との測定を互いに干渉させることなく適正に行って、しかも装置をコンパクトに構成することのできる残留塩素濃度測定装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の残留塩素濃度測定装置は、塩素濃度を測定しようとする被検液の受水槽に配置される作用極と、前記作用極に対向して配置され所定の印加電圧が付加される対極とを有し、前記作用極と前記対極間に流れる電流を測定して前記被検液の残留塩素濃度を測定する残留塩素濃度測定装置であって、前記受水槽の被検液に多孔質材等からなる導通部を介して接続される基準電極及び前記基準電極の周囲に配置される塩化カリウム等の支持塩を含む内部液とを備えた参照電極と前記受水槽の被検液に浸漬され前記参照

電極との間に導通回路を形成する水素イオン感応電極と、前記作用極及び前記参照電極間の電位差を一定に維持させる印加電圧制御部と、前記作用極及び前記対極間に流れる電流値を検出する電流検出部と、前記水素イオン感応電極及び前記参照電極間に発生する起電力を検出する電圧検出部と、前記電圧検出部で検出される起電力から算出される水素イオン濃度を用いて、前記電流検出部で検出される電流値から算出される残留塩素濃度を補正する補正演算部とを備えて構成されている。

【0009】これによって以下の作用が得られる。即ち、

(a) 作用極、対極、参照電極、水素イオン感応電極とが同一の受水槽内に配置されるので、これらの電極及び電極間の電位や電流を測定する際におけるタイムラグがなく、残留塩素濃度、水素イオン濃度を同時に測定することができる。そして、この水素イオン濃度の測定値を用いて、残留塩素濃度を補正する補正演算部を有するので、残留塩素濃度を精密に測定することができる。

【0010】(b) 水素イオン感応電極と作用極にそれぞれ対応させる参照電極を従来のように独立して設ける必要がないので、全体の設備構成をコンパクトにすることができる。

【0011】(c) 被検液に接続される基準電極及び基準電極の周囲に配置される支持塩を含む内部液とを備えた参照電極を有しているので、これを基準とする電位を設定して、受水槽内の電気化学反応に基づく起電力を安定的かつ精密に測定することができる。

【0012】(d) 被検液の残留塩素濃度のみならず、水素イオン濃度も同時に測定することができるので、これらのデータを水道水や河川水、下水等の管理に適用して、環境保全や、危険予知のために用いることができる。

【0013】請求項2に記載の残留塩素濃度測定装置は、請求項1において、前記印加電圧制御部が、定電圧印加回路及び参照電極電位監視用バッファ回路を有して構成されている。

【0014】これによって、請求項1の作用に加えて以下の作用が得られる。即ち、

(a) 定電圧印加回路を有しているので、作用極と参照電極間の電圧が一定に保持され、被検液の塩素濃度を確定するのに必要な塩素イオンに固有の基準電位を設定して、塩素濃度の高低に対応する電流値を測定して、残留塩素濃度を精密に演算することができる。

【0015】(b) 印加電圧制御部が参照電極電位監視用バッファ回路を備えているので、印加電圧制御部によって印加された電圧により発生する作用極及び参照電極間の電位差を利用して被検液中の対象物質を作用極上で電解還元させて作用極及び対極間に生じる還元電流値を電流検出部で正確に検出することができる。そして、この電流値から補正演算部により被検液の残留塩素濃度を

効率的に算出できる。

【0016】請求項3に記載の残留塩素濃度測定装置は、請求項1又は2において、前記印加電圧制御部が、前記作用極及び前記対極間の印加電圧を制御して前記作用極及び前記参照電極間の電位差を一定に維持させる装置であるように構成されている。

【0017】これによって、請求項1又は2の作用に加え以下の作用が得られる。

【0018】(a) 作用極及び参照電極間の電位差が一定になるように作用極及び対極間に電圧が印加されるので、作用極では被検液中の残留塩素が、塩素に固有の電位で還元される。即ち、作用極及び参照電極間の電位差が塩素に固有の還元電位となり、これを一定にして塩素の還元反応を起こさせることができる。こうして、作用極及び対極間に流れる電流を拡散電流(還元電流)として、これを適切に評価することができる。

【0019】請求項4に記載の残留塩素濃度測定装置は、請求項1乃至3のいずれか1項において、前記印加電圧制御部が、前記作用極及び前記対極間に流れる電流の検出と、前記水素イオン感応電極及び前記参照電極間に発生する起電力の検出とを切り替えるスイッチ部を有して構成されている。

【0020】これによって、請求項1乃至3のいずれか1項の作用に加え以下の作用が得られる。即ち、

(a) スイッチ部を設けているので、電流及び電圧のどちらかを検出する場合は、必ず他方が切り離された状態で検出を行うことができ、同時に測定を行う場合の電流の流れ込みによる干渉による測定誤差を回避することができる。このようなスイッチ部がない状態で参照電極をそのまま電圧検出部の基準電位検出用や残留塩素濃度測定の基準電極用とすると、本来、作用極及び対極間に流れるべき拡散電流が電圧検出部へ流れ込んでしまい、電流検出部は被検液中の残留塩素濃度に対応した拡散電流よりも小さな電流しか検出できず、実際の残留塩素濃度よりも低い濃度を算出してしまう恐れがあった。

【0021】請求項5に記載の残留塩素濃度測定装置は、請求項4において、前記印加電圧制御部が、一定時間毎に前記スイッチ部の電流検出と電圧検出を切り替える計時手段を有して構成されている。

【0022】これによって請求項4の作用に加えて以下の作用が得られる。即ち、

(a) 一定時間毎に電流検出と電圧検出を切り替えることができるので、pH測定、残留塩素濃度測定を自動で交互に測定して、環境管理等に必要なデータを無駄な効率的に取得することができる。

【0023】請求項6に記載の残留塩素濃度測定装置は、請求項2において、前記電圧検出部が、前記印加電圧制御部の参照電極電位監視用バッファ回路からの出力を基準電圧として作動するように構成されている。

【0024】これによって、請求項2の作用に加えて以

下の作用が得られる。即ち、

(a) 電圧検出部における基準電圧を参照電極電位監視用バッファ回路の出力としているので、2つの測定を同時に行う場合、作用極及び対極間に流れるべき拡散電流の電圧検出部への流れ込みをなくすことができ、被検液のpH及び残留塩素濃度に対応した電流を同時にかつ正確に検出することができるという作用を有する。

【0025】(b) また、参照電極電位監視用バッファ回路により端子間の電圧を基準電圧として設定して、pH測定と残留塩素濃度測定とを同時に行うことができるため、タイムラグをなくして精密測定ができる。

【0026】請求項7に記載の残留塩素濃度測定装置は、請求項1において、前記参照電極の基準電圧を装置駆動電圧の1/2の電位に設定する電圧変換回路を備えて構成されている。

【0027】これによって請求項6の作用に加えて以下の作用が得られる。即ち、

(a) 参照電極の基準電位を、回路系を駆動させるのに必要な装置駆動電圧の1/2の電圧になるようにする電圧変換回路を備えるので、pH測定において、酸性側、アルカリ性側の精度が同等のものとなると共に、2つの測定を同時に行う場合、参照電極電位を設定する部分を共用でき、測定装置を簡単にすることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を用いて説明する。

【0029】(実施の形態1) 図1は本発明の実施の形態1における残留塩素濃度測定装置の構成図である。

【0030】図1において、10は残留塩素濃度測定装置、11は塩素濃度を測定しようとする被検液が入入れの受水槽、12は受水槽11に配置される作用極、13は作用極12に対向して配置され所定の印加電圧が付加される対極、14は被検液と導通させるための液路(導通部)15を介して被検液に接続される基準電極16及び支持塩を含む内部液17とを備えた参照電極、18は受水槽11の被検液に浸漬され参照電極14との間に導通回路を形成する水素イオン感応電極、19は作用極12及び対極13間の印加電圧を制御して作用極12及び参照電極14間の電位差を一定に維持させる印加電圧制御部、20は作用極12及び対極13間に流れる電流値を検出するための電流検出部、21は水素イオン感応電極18及び参照電極14間に発生する起電力を検出する電圧検出部、22は電圧検出部21で検出される起電力から算出される水素イオン濃度を用いて電流検出部20で検出される電流値から算出される残留塩素濃度を補正する補正演算部である。

【0031】受水槽11は、その容量が10～50ミリリットルの円筒形状や直方体形状等の容器であり、その底部に被検液の流入口11aを、上部に被検液の流出口11bを備えている。これにより、受水槽11の底部から

上部に向けて被検液を所定の流量、例えば0.1～2.0リットル/分の流量で流すことができるようになってくる。なお、必要に応じて、測定中の被検液の温度を例えば20～25℃の範囲に維持させるための温度制御装置を受水槽11に、取り付けて、測定条件を一定にして塩素濃度の精密測定が行えるようにしてもよい。

【0032】作用極12及び対極13は、白金、金、カーボン等の固体電極からなる。

【0033】塩素等のイオンをふくむ被検液中にアノード又はカソードとなる作用極12と極性の異なる対極13を挿入してこれらの電極間に電位差をあたえると、陽イオンはカソード(陰極)にむかって移動し、陰イオンはアノード(陽極)にむかって移動する。その結果、電極間に電流がながれる。このときにながれる電流の強さは、電極間の電位差と溶液中のイオンの濃度によってきまる。そして、特定のイオンだけに感応するようにした特殊な電極が、ナトリウムイオンやカルシウムイオン等の濃度、あるいは溶液のpHの決定に利用される。このようなイオン選択性電極を用いた電気伝導度測定法により被検液中の塩素イオン濃度を測定することができる。

【0034】対極13は、その材質を作用極12と同じ種類の固体電極として構成され、作用極12に対して10～100倍程度の十分大きな表面積を持たせるようにするのが望ましい。これによって作用極12での還元反応がスムーズかつ効率的に起きるような作用、効果を発揮させることができる。なお、対極13と、これに対向して配置される作用極12との間隔は10～20mmとすることが好ましい。

【0035】参照電極14は、受水槽11の上部にその全体が配置され、支持塩として塩化物、特に3.3mol/L以上の高濃度KClを含む内部液17と、被検液の水素イオン濃度に依らず一定の電位を生じる電気的安定性の高いカロメル電極、Pt電極、Ag/AgCl電極等からなる基準電極16と、内部液17と基準電極16を収納する容器17aと、被検液と内部液17に接し、導通を持たせるための吸水性を有する多孔質ポリエチレン、多孔質ポリエステル、多孔質アクリル等の多孔質高分子、吸水性を有するアルミナ系、シリカ系、ジルコニア系等の多孔質セラミックからなる液路15とから構成されている。

【0036】このような参照電極14は、被検液の電位を安定して代替する機能、目的を有して設けられている。

【0037】なお、この種の構成、材質の参照電極を用いるのが望ましいが、代用が可能であればその他の構成、又は材質のものでもよい。作用極12、対極13および参照電極14の材質および組合せは、酸化、還元電流を得る構成の材質であればよく、特に限定されるものではない。

【0038】また、これら作用極12、対極13、及び

参照電極14の電極配置についても特に限定されるものではないが、参照電極14と対極13との間に作用極12を配置するのが望ましい。

【0039】水素イオン感応電極18は、水素イオンによって生じる電位差を測定して被検液の水素イオンを求めるための電極である。この電位差を測定する装置はpHメーターとよばれ、比較(基準)電極と水素イオンをとす特殊なガラス電極とを有している。水素イオン感応電極18は、 SiO_2 を主成分としNa、Liなどのアルカリ金属を含むガラス電極部18aと、pH緩衝液と支持塩を含む内部標準液18bと、電気的安定性の高いカロメル電極、Pt電極、 Ag/AgCl 電極等が用いられる信号取り出し電極部18cとで構成されている。

【0040】この水素イオン感応電極18と参照電極14とにおけるそれぞれの材質の組合せは、pH値に依存した起電力を発生するものであればよく、特に限定されるものではない。

【0041】図2は実施の形態1の残留塩素濃度測定装置における回路構成図である。

【0042】図2において、101は定電圧印加回路、102は参照電極電位監視用バッファ回路、103はスイッチ部である。

【0043】印加電圧制御部19は、図2に示すように作用極12及び参照電極14間の電位差が一定になるように作用極12及び対極13間の印加電圧を制御する定電圧印加回路101と参照電極電位監視用バッファ回路102及びスイッチ部103を有して構成されている。

【0044】この印加電圧制御部19によって印加された電圧により発生する作用極12及び参照電極14間の電位差を利用して被検液中の対象物質を作用極12上で電解還元させて生じる還元電流値を電流検出部20で検出し、この電流値から補正演算部22により被検液の残留塩素濃度を算出できる構成となっている。

【0045】定電圧印加回路101は、例えば回路駆動電源電圧を抵抗により分圧したものや、直流電源等で構成されたもので、安定した一定電圧を印加することができるものである。

【0046】参照電極電位監視用バッファ回路102は、例えば、内部抵抗が大きく、実質的な内部電流をゼロとみなすことのできる回路である。これによって、参照電極の電位を正確に取得することができる。

【0047】スイッチ部103は、2端子間を切替えて回路の開閉動作を行うことのできるスイッチである。

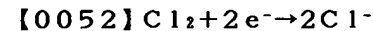
【0048】図2における三角印は、オペアンプで構成される回路であり、定電圧印加回路から印加される電圧を、電極側の状態の変化に影響されることなく安定して電極間に電圧を印加できるようにインピーダンスの変換を行っているものである。

【0049】電圧検出部21は水素イオン感応電極18

と参照電極14の電位差を検出する装置であり、この検出された電圧から補正演算部22により被検液のpH値を算出できる構成となっている。補正演算部22は、算出した残留塩素濃度及びpH値から、あらかじめ設定された補正式に従って残留塩素濃度のpH補正を行うようになっている。

【0050】次に以上の構成を有する残留塩素濃度測定装置10の動作、作用について説明する。

【0051】まず、スイッチ部103によって電流検出状態にしておき、被検液が流水路に通水され、作用極12及び参照電極14間の電位差が一定になるように作用極12及び対極13間に定電圧印加回路101から所定の電圧が印加されると、作用極12では被検液中の残留塩素が以下の式のように、塩素に固有の電位で還元される。その際、作用極12及び対極13間に流れる還元電流を拡散電流と呼び、この電流は残留塩素の濃度に比例する事が知られている。



この作用極12及び対極13間に流れる拡散電流を電流検出部20で検出して電圧値に変換し、補正演算部22へ入力する。補正演算部22は、入力された電圧値からあらかじめ設定されている基準となるpH値 P' における相関データから検出電流に対応した残留塩素濃度 C' を算出する。

【0053】次に、スイッチ部103により電圧検出状態に切り替えると、水素イオン感応膜を有するガラス電極部18aと液絡15との間で回路が構成され、水素イオン感応膜は、その膜両側で、内部標準液18bのpHと被検液のpHとに依存する起電力を発生する。その起電力により信号取り出し電極18cの電位が変化する。それに対し、内部液17中では基準電極16の電位は被検液のpH値に依存せず一定の電位を示すから、信号取り出し電極18cと基準電極17の間で電位差が生じ、その電位差は電圧検出部21により検出される。検出された電位差(E)は、補正演算部22により、例えば、 P と E とのデータを多数実験的に集約した相関データにより規定される $P=E/K$ の関係式を用いてpH値(P)に換算される。

【0054】定数Kはネルンストの式($E = -(RT/F) \cdot \ln(a/b)$)に従い、その値は25℃で約59mV/pHである。ここで、Fはファラデー定数、Rは気体定数、Tは絶対温度、aは被検液の水素イオン濃度、bは内部標準液の水素イオン濃度である。

【0055】これらの算出された残留塩素濃度(C')及びpH値(P)から、予め設定された補正式、例えば $C = ((mP + n) / (mP' + n)) \cdot C'$ の式に従ってpH補正された残留塩素濃度(C)を求めるものである。ここで、 C' はpH値が P' の時の検出電流に対応した残留塩素濃度、 P' は基準となるpH値、m、nは定数である。

【0056】(実施の形態2)図3は本発明の実施の形態2における残留塩素濃度測定装置の回路構成図である。

【0057】図3において、30は実施の形態2の残留塩素濃度測定装置、31は印加電圧制御部、32は計時手段である。なお、同図において、実施の形態1と同一の機能、構成を有するものについては同一の符号を付してその説明は省略している。

【0058】実施の形態2の残留塩素濃度測定装置30が実施の形態1の残留塩素濃度測定装置10と異なる点は、実施の形態2の印加電圧制御部31がスイッチ部103を制御する計時手段32を備えている点にある。これによって作用極12及び対極13間に流れる電流の検出と、水素イオン感応電極18及び参照電極14間に発生する起電力の検出との切替えを、あらかじめ設定しておいた所定の時間毎、例えば10～30秒毎に自動的に切り替えることにより、連続して電流値及び電圧値のデータを交互に取得して、このデータに基づいてpH補正した残留塩素濃度の算出が可能となる。

【0059】次に以上の構成を有する残留塩素濃度測定装置30の動作、作用について説明する。

【0060】まず、最初のステップでは、スイッチ部103を計時手段32により制御して、作用極12と対極13との間に流れる電流を検出する。この電流値を用いて基準となるpH値P'での相関データから検出電流に対応する残留塩素濃度C'を算出することができる。

【0061】そして、所定時間経過後の次のステップでは、スイッチ部103を計時手段32により制御して、参照電極14と水素イオン感応電極18との間の起電力(電圧)を測定する。この起電力を変数とする水素イオン濃度の関係式を用いて、被検液中の水素イオン濃度を求めることができる。

【0062】(実施の形態3)図4は本発明の実施の形態3における残留塩素濃度測定装置の回路構成図である。

【0063】図4において、40は実施の形態3の残留塩素濃度測定装置、41は印加電圧制御部である。なお、実施の形態1と同一の機能、構成を有するものについては同一の符号を付してその説明は省略している。

【0064】実施の形態3の残留塩素濃度測定装置40が実施の形態1及び2の残留塩素濃度測定装置10、30と異なる点は、実施の形態3の残留塩素濃度測定装置40が、電圧検出部21で使用する基準電圧を印加電圧制御部41内の参照電極電位監視用バッファ回路102の出力とし、電流検出と電圧検出が同時に行えるようにした点である。

【0065】実施の形態1及び2ではスイッチ部103がない状態で参照電極14をそのまま電圧検出部21の基準電位及び残留塩素濃度測定の基準電極に使用すると、本来作用極12及び対極13間に流れるべき拡散電

流が電圧検出部21へ流れ込んでしまい、電流検出部20は被検液中の残留塩素濃度に対応した拡散電流よりも小さな電流しか検出できず、実際の残留塩素濃度よりも低い濃度を算出してしまう恐れがあった。

【0066】そこで実施の形態1及び2では電流及び電圧のどちらかを検出する場合は、必ず他方の検出部をスイッチ部103で切り離した状態での検出を行う構成としていた。

【0067】実施の形態3では電圧検出部21の基準電圧を印加電圧制御部41内の参照電極電位監視用バッファ回路102の出力とすることで、本来作用極12及び対極13間に流れるべき拡散電流の電圧検出部21への流れ込みをなくすことができ、被検液中の残留塩素濃度に対応した拡散電流を正確に検出できるようにしたものである。

【0068】次に実施の形態3の残留塩素濃度測定装置40における動作、作用を説明する。作用極12及び参照電極14間の電位差が一定になるように作用極12及び対極13間に定電圧印加回路101から所定の電圧が印加されると、作用極12では被検液中の残留塩素が固有電位で還元され、その際、実施の形態1及び2と同様に作用極12及び対極13間に還元電流(拡散電流)が流れる。参照電極電位監視用バッファ回路102は入力インピーダンスが大きなオペアンプで構成されるため、本来作用極12と対極13間に流れる電流のうち、参照電極14に流れ込もうとする電流を遮断して、拡散電流の電圧検出部21への流れ込みが生じないようにできる。

【0069】参照電極電位監視用バッファ回路102は入力インピーダンスが大きいので、参照電極14の電位をそのまま出力できる。そして、この参照電極14の電位を、電圧検出部21の基準電位として使用することができ、参照電極及び水素イオン感応電極間に発生する起電力をこの基準電位を基準として検出することができる。この様に、電圧検出部21の基準電圧を印加電圧制御部41内の参照電極電位監視用バッファ回路102の出力とすることで電流検出部20と電圧検出部21とは互いに干渉することなく、それぞれ電流検出、電圧検出を連続して同時に行うことができる。

【0070】次に、参照電極の電位を、測定装置の電源電圧(回路駆動電圧)の1/2の電位になるように作用極及び対極間の印加電圧を制御する図示しない電圧変換回路について説明する。一般にpH測定において、その測定法の特徴上、基準電位に対して電位差が0の点を中性(pH=7.0)点とするのがpH測定上一般的である。つまり、中性点である参照電極電位からどれだけの電位差があるかによって酸性かアルカリ性かを算出すればよく、この中性点を中心に酸性、アルカリ性が対称的に存在することにより、酸性側、アルカリ性側の精度が同等のものになるというものである。

【0071】このpH測定においては、電圧変換回路を用いて、中性点を回路駆動電圧の1/2となるように設定して、プラスマイナスの範囲で電圧が変動するような場合でも、この変動を測定不能な範囲に飛び出させることなく捉えることができるので好ましい。

【0072】一方、残留塩素濃度測定においては、参照電極電位をどのような電位に設定するかは決まっていな

い。作用極12と参照電極14の間に所望の電位差を確保できる範囲であれば、参照電極電位は電源電圧範囲のどのような電位であっても良い。

【0073】通常3つの電極、即ち作用極12、対極13、参照電極14を用いた酸化、還元電流測定においては作用極12を測定装置の電源電圧の最小点に接続し、この作用極12から所望の電位差の点に参照電極電位を設定するのが一般的である。しかしこれら2つの測定を同時に行う場合、参照電極電位を設定する部分がそれぞれの測定に必要となるため測定装置が複雑になる。このような事態を避け、参照電極14を共用しながらpH測定と残留塩素濃度測定を同時に行うには、これらの測定の特徴を踏まえた上で、残留塩素濃度測定における参照電極電位をpH測定の為の参照電極電位に合わせれば良いことになる。

【0074】本発明の残留塩素濃度測定装置においては、参照電極14の電位を作用極12及び対極13間の印加電圧を制御することで設定ができる。そして、参照電極14の電位を、電圧変換回路等を用いて測定装置の電源電圧の1/2の電位になるように設定することで測定装置を簡単化し、pH値及び残留塩素濃度を同時に効率的に測定して、的確にその変動を捉えることができる。

【0075】

【発明の効果】請求項1に記載の発明によれば、以下の作用が得られる。即ち、

(a) 作用極、対極、参照電極、水素イオン感応電極とが同一の受水槽内に配置されるので、これらの電極及び電極間の電位や電流を測定する際におけるタイムラグがなく、残留塩素濃度、水素イオン濃度を同時に測定することができる。そして、この水素イオン濃度の測定値を用いて、残留塩素濃度を補正する補正演算部を有するので、残留塩素濃度を精密に測定することができる。

【0076】(b) 水素イオン感応電極と作用極にそれぞれ対応させる参照電極を従来のように独立して設ける必要がないので、全体の設備構成をコンパクトにすることができる。

【0077】(c) 被検液に接続される基準電極及び基準電極の周囲に配置される支持塩を含む内部液とを備えた参照電極を有しているので、これを基準とする電位を設定して、受水槽内の電気化学反応に基づく起電力を安定的かつ精密に測定することができる。

【0078】(d) 被検液の残留塩素濃度のみならず、

水素イオン濃度も同時に測定することができるので、これらのデータを水道水や河川水、下水等の管理に適用して、環境保全や、危険予知のために用いることができる。

【0079】請求項2に記載の発明によれば、請求項1の効果に加えて以下の効果を有する。即ち、

(a) 定電圧印加回路を有しているので、作用極と参照電極間の電圧が一定に保持され、被検液の塩素濃度を確定するのに必要な塩素イオンに固有の基準電位を設定して、塩素濃度の高低に対応する電流値を測定して、残留塩素濃度を精密に演算することができる。

【0080】(b) 印加電圧制御部が参照電極電位監視用バッファ回路を備えているので、印加電圧制御部によって印加された電圧により発生する作用極及び参照電極間の電位差を利用して被検液中の対象物質を作用極上で電解還元させて作用極及び対極間に生じる還元電流値を電流検出部で正確に検出することができる。そして、この電流値から補正演算部により被検液の残留塩素濃度を効率的に算出できる。

【0081】請求項3に記載の発明によれば、請求項1又は2の効果に加えて、次の効果を有する。即ち、作用極及び参照電極間の電位差が一定になるように作用極及び対極間に電圧が印加されるので、作用極12では被検液中の残留塩素が、塩素に固有の電位で還元される。こうして、作用極及び対極間に流れる電流を拡散電流として、これを適切に評価することができる。

【0082】請求項4に記載の発明によれば、請求項1乃至3のいずれか1項の効果に加えて、以下の効果を有する。即ち、スイッチ部を設けているので、電流及び電圧のどちらかを検出する場合は、必ず他方が切り離された状態で検出を行うことができ、同時に測定を行う場合の電流の流れ込みによる干渉による測定誤差を回避することができる。

【0083】請求項5に記載の発明によれば、請求項4の効果に加え次の効果を有する。

【0084】一定時間毎に電流検出と電圧検出を切り替えることができるので、pH測定、残留塩素濃度測定を自動で交互に測定して、環境管理等に必要なデータを効率的に取得することができる。

【0085】請求項6に記載の発明によれば、請求項2の作用に加えて以下の作用が得られる。即ち、

(a) 電圧検出部における基準電圧を参照電極電位監視用バッファ回路の出力としているので、2つの測定を同時に行う場合、作用極及び対極間に流れるべき拡散電流の電圧検出部への流れ込みをなくすことができ、被検液のpH及び残留塩素濃度に対応した電流を同時にかつ正確に検出することができるという作用を有する。

【0086】(b) 参照電極電位監視用バッファ回路により端子間の電圧を基準電圧として設定して、pH測定と残留塩素濃度測定とを同時に行うことができるため、

タイムラグをなくして精密測定ができる。

【0087】請求項7に記載の発明によれば、請求項6の作用に加えて以下の作用が得られる。即ち、

(a) 参照電極の基準電位を、回路系を駆動させるのに必要な装置駆動電圧の1/2の電圧になるようにする電圧変換回路を備えるので、pH測定において、酸性側、アルカリ性側の精度が同等のものとなると共に、2つの測定を同時に行う場合、参照電極電位を設定する部分を共用でき、測定装置を簡単にすることができる。

【0088】(b) 過剰な電圧負荷が回路系にかからないので、故障を減らして耐用性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1の残留塩素濃度測定装置の構成図

【図2】本発明の実施の形態1における残留塩素濃度測定装置の回路構成図

【図3】本発明の実施の形態2における残留塩素濃度測定装置の回路構成図

【図4】本発明の実施の形態3における残留塩素濃度測定装置の回路構成図

【図5】従来の残留塩素濃度測定装置の構成図

【符号の説明】

10 残留塩素濃度測定装置

11 受水槽

11a 流入口

11b 流出口

12 作用極

13 対極

14 参照電極

15 液絡

16 基準電極

17 内部液

17a 容器

18 水素イオン感応電極

18a ガラス電極部

18b 内部標準液

18c 信号取り出し電極部

19 印加電圧制御部

20 電流検出部

21 電圧検出部

22 補正演算部

30 残留塩素濃度測定装置

31 印加電圧制御部

32 計時手段

20 40 残留塩素濃度測定装置

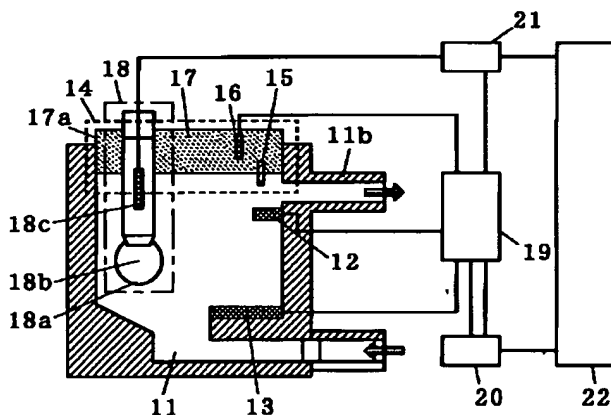
41 印加電圧制御部

101 定電圧印加回路

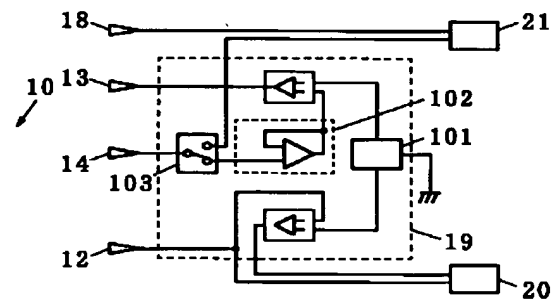
102 参照電極電位監視用バッファ回路

103 スイッチ部

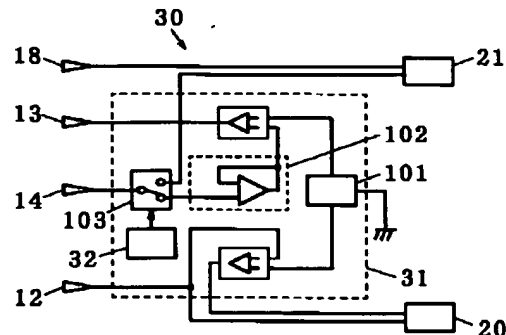
【図1】



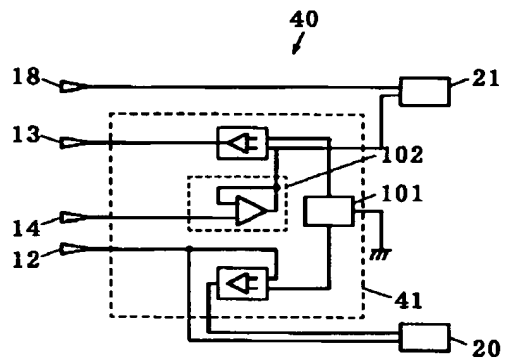
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

